

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

9

(11)Publication number : 11-133668

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 15/01

(21)Application number : 09-315804

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO
FUKUSHIMA HAJIME

(54) TONER BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dry type toner excellent in any of heat resistant preservability, low temp. fixing property and hot offset resistance and particularly unnecessary to apply oil on a hot roll in the use for a full color copying machine by containing a polyester modified by urethane bond and a non-modified polyester in a polyester.

SOLUTION: Relating to a toner binder composed of the polyester derived from a polycarboxylic acid and a polyol, the polyester contains the urethane bond-modified polyester (i) and the non-modified polyester (ii) and the ratio of (i) to (ii) is controlled to 5/95 to 40/60. As the urethane bond-modified polyester (i), a reactant of a polyester A having hydroxide group with a polyisocyanate C, a reactant of A and C with a polyol or the like is exemplified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133668

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

15/01

15/01

J

9/08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-315804

(71) 出願人

000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22) 出願日

平成9年(1997)10月31日

(72) 発明者

中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者

福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー

(57) 【要約】

【課題】 耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、フルカラー用トナーに用いた場合に定着ロールへのオイル塗布を必要としないトナーバインダーを提供する。

【解決手段】 ウレタン結合で変性されたポリエステルとウレタン結合で変性されていないポリエステルの特定比率で含有してなるトナーバインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) から誘導されるポリエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルがウレタン結合で変性されたポリエステル (i) と変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が 5/95 ~ 40/60 であることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項 2】 該 (ii) のピーク分子量が 1000 ~ 10000 であり、かつ水酸基価が 5 以上である請求項 1 記載のトナーバインダー。

【請求項 3】 該ポリオール (b) がビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である請求項 1 または 2 記載のトナーバインダー。

【請求項 4】 該 (i) が、水酸基を有するポリエステル (A) とポリオール (B) とポリイソシアネート (C) から誘導される反応生成物であり、(A) と (B) の比率が、(A) の水酸基 [OH_A] と (B) の水酸基 [OH_B] の当量比 [OH_A]/[OH_B] として 1/0 ~ 1/5 である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項 5】 該トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が 35 ~ 85℃ であり、測定周波数 20 Hz における貯蔵弾性率 (G') が 10000 dyne/cm² となる温度 (T_{G'}) と粘性が 1000 ポイズとなる温度 (T_η) の差 (T_{G'} - T_η) が 0℃ 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項 6】 該トナーバインダーの測定周波数 20 Hz における粘性が 1000 ポイズとなる温度 (T_η) とガラス転移点 (T_g) の差 (T_η - T_g) が 0 ~ 100℃ である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項 7】 熱定着用トナーに用いられる請求項 1 ~ 6 のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項 8】 フルカラー用トナーに用いられる請求項 1 ~ 7 のいずれか記載のトナーバインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナー用のトナーバインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に溶解混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶解し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が

発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶解せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要ことから、トナーはより低溶解粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけ OHP においては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0003】 上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステル系トナーバインダー（特開昭 57-109825 号公報）、②水酸基末端ポリエステルをウレタン化したトナーバインダー（特公平 7-101318 号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したトナー（特開平 7-56390 号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、①および②に開示されているものは、耐熱保存性と低温定着性、耐ホットオフセット性の両立が満足できるものではないとともに、特にフルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーはフルカラー用でのオイルレス定着をめざしたものであるが、低温定着性が不十分であるとともに、ホットオフセット性が満足できるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーを与えるトナーバインダー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを与えるトナーバインダーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) から誘導されるポ

リエステルからなるトナーバインダーにおいて、該ポリエステルがウレタン結合で変性されたポリエステル

(i)と変性されていないポリエステル(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比が5/95~40/60であるトナーバインダーである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。ウレタン結合で変性されたポリエステル(i)としては、水酸基を有するポリエステル(A)とポリイソシアネート

(C)との反応物、あるいは(A)と(C)とポリオール(B)との反応物などが挙げられる。水酸基を有するポリエステル(A)としては、ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)の重縮合物で、かつ(a)中のカルボキシル基よりも(b)中の水酸基の当量数を過剰に用いたものなどが挙げられる。水酸基を有するポリエステルの1分子当たり1に含有する水酸基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレタン変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0007】ポリカルボン酸(a)としては、ジカルボン酸(a-1)および3価以上のポリカルボン酸(a-2)が挙げられ、(a-1)単独、および(a-1)と少量の(a-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(a-1)としては、アルケンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(a-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(a)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

【0008】ポリオール(b)としては、ジオール(b-1)および3価以上のポリオール(b-2)が挙げられ、(b-1)単独、または(b-1)と少量の(b-2)の混合物が好ましい。ジオール(b-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-エチレングリコール、1,3-エチレングリコール、1,4-エチレングリコール、1,5-エチレングリコール、1,6-ヘキサングリコールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(b-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0009】ポリオール(b)とポリカルボン酸(a)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0010】また、水酸基を有するポリエステル(A)とポリイソシアネート(C)を反応する際に、さらにポリオール(B)を併用することもできる。ポリオール(B)を併用することで耐ホットオフセット性が向上する点でより好ましい。ポリオール(B)としては、前記ポリエステルの構成成分である(b)と同様なものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である。水酸基を有するポリエステル[OHA]とポリオール[OH B]の比率は、水酸基の当量比[OHA]/[OH B]として、通常1/0~1/5、好ましくは1/0~1/3、さらに好ましくは1/0.5~1/3である。さらに、ウレタン変性ポリエステルの分子量を調整する目的で、モノオールを一部併用することもできる。モノオールとしては、アルキルアルコール(メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど)；アルキルアルコール(ベンジルアルコールなど)；フェノール類のアルキレンオキサイド付加物(フェノールのエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物など)などが挙げられる。

【0011】ポリイソシアネート(C)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソ

シアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類 ; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの ; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0012】ポリイソシアネート (C) の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステル (A) とポリオール (B) の合計[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[OH]が2を超えたり1/2未満では、ウレタン変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。ウレタン変性ポリエステル中のポリイソシアネート (C) 構成成分の含有量は、通常0.2~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、さらに好ましくは1~15重量%である。0.2重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、30重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0013】本発明のウレタン変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレタン変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレタン変性ポリエステル (i) の数平均分子量は、特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

【0014】前記ウレタン結合で変性されたポリエステル (i) と共にトナーバインダーを構成する変性されていないポリエステル (ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) との重縮合物などが挙げられ、用いられる好ましい (a) と (b) は (i) と同様である。 (i) と

(ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、

(i) のポリエステル成分と (ii) は類似の組成が好ましい。 (i) と (ii) の重量比は、通常5/95~40/60、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。 (i) の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。40%を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢

性が悪化する。

【0015】 (ii) のピーク分子量は、通常1000~10000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。 (ii) の水酸基価は通常5以上であり、好ましくは10~120、さらに好ましくは20~80である。5以下では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。 (ii) の酸価は通常0~120、好ましくは0~50、さらに好ましくは5~30である。酸価を持たせることで負帯電性が向上するため、負帯電性トナーで荷電制御剤を用いない場合などに好ましい。

【0016】本発明のトナーバインダーのガラス転移点 (T_g) は通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。35℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、85℃を超えると低温定着性が不十分となる。トナーバインダーの貯蔵弾性率 (G') としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度 ($T_{G'}$) が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度 (T_η) が、通常180℃以下、好ましくは90~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差 ($T_{G'} - T_\eta$) は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は0~100℃が好ましい。さらに好ましくは10~90℃であり、特に好ましくは20~80℃である。

【0017】本発明のトナーバインダーの具体例としては、以下のものなどが挙げられる。

①ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

②ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

③ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロ

ビレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

④ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物をイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑤ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑥ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑦ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とをイソホロンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

⑧ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

⑨ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸／ドデセニルコハク酸無水物の重縮合物をジフェニルメタンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物／ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

(10)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをジフェニルメタンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

(11)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物をトルエンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とイソフタル酸の重縮合物との混合物

(12)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをトルエンジイソシアネートでウレタン化したポリエ

ステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

(13)ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物と、1,4-ブタンジオールとをヘキサメチレンジイソシアネートでウレタン化したポリエステルと、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物とテレフタル酸の重縮合物との混合物

【0018】本発明のトナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。水酸基を有するポリエステル(A)は、ポリカルボン酸(a)とポリオール(b)とを、テトラブトキシシタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、脱水縮合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。ウレタン結合で変性されたポリエステル(i)は50~140℃にて、(A)および必要により用いるポリオール(B)にポリイソシアネート(C)を反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(C)に対して不活性なものが挙げられる。変性されていないポリエステル(ii)は、水酸基を有するポリエステル(A)と同様な方法で得られる。(i)と

(ii)を混合する方法としては、①(i)および(ii)をこれらが可溶な溶剤に溶解し混合後、溶剤を溜去する方法、②(i)と(ii)を押し出し機などの混練機を用いて溶融混合する方法などが挙げられる。混合の際に温度を高くするとエステル交換反応により(i)と(ii)の交換が起こってしまい、低温定着性と耐ホットオフセット性が悪化する。従って、混合時の温度は、通常170℃以下、好ましくは150℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。また、エステル交換反応を抑えるために、公知のエステル交換防止剤(リン酸アルキルエステルなど)を用いることもできる。①の溶剤を用いた混合法において、溶剤を低温で容易に溜去するため、

(i)と(ii)の溶剤溶液を水に分散後、水分散物から溶剤を溜去することもできる。本方法では、溶剤を溜去後に、分散物を水から濾別、洗浄、乾燥することでトナーバインダーが得られる。使用可能な溶剤としては、上記ウレタン化反応に使用可能な溶剤と同様なものが挙げられる。容易に溜去するために、沸点が100℃以下の溶剤が特に好ましい。

【0019】本発明のトナーバインダーは、着色剤および必要により離型剤、荷電制御剤などの種々の添加剤等を混合し、乾式トナーとして用いられる。着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができ

る。具体的には、カーボンブラック、スーダブラック SM、ファーストイエロー G、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン FB、ピグメントオレンジ R、レーキレッド 2 G、ローダミン FB、ローダミン B レーキ、メチルバイオレット B レーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエロー GG、カヤセット YG、オラゾールブラウン B、オイルピンク OP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤の含有量は通常 2~15 重量%である。

【0020】離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカンールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。トナー中の離型剤の含有量は通常 0~40 重量%であり、好ましくは 1~30 重量%である。

【0021】荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。トナー中の荷電制御剤の含有量は通常 0~5 重量%である。さらに、流動化剤を使用することもできる。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。

【0023】乾式トナーの製造法としては、公知の混練粉碎法などが挙げられる。上記トナー成分を乾式ブレンドした後、溶融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉砕し、さらに風力分級し、粒径が通常 2~20 μm の粒子として得られる。

【0024】本発明のトナーバインダーを用いた乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、

フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0026】実施例 1

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 166 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10~15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、80℃ まで冷却し、メチルエチルケトン（MEK）中にてイソホロンジイソシアネート 17 部を入れて 80℃ で 8 時間反応を行い、重量平均分子量 72000 のウレタン変性ポリエステル（1）を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 570 部、テレフタル酸 217 部を常圧下、230℃ で 6 時間重縮合し、ピーク分子量 2400、水酸基価 51、酸価 5 の変性されていないポリエステル（a）を得た。ウレタン変性ポリエステル（1）200 部と変性されていないポリエステル（a）800 部を酢酸エチル/MEK（1/1）1000 部に溶解、混合し、トナーバインダー

（1）の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。冷却管、攪拌機および温度計付の反応槽中に、水 942 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液（日本化学工業（株）製スーパートイト 10）58 部を入れておき、攪拌下にトナーバインダー（1）の酢酸エチル/MEK 溶液 1000 部を加えて分散した。98℃ まで昇温して有機溶剤を溜去し、冷却後水から濾別、洗浄、乾燥し、本発明のトナーバインダー（1）を得た。トナーバインダー（1）の T_g は 55℃、T_η は 128℃、T_g' は 140℃ であった。

【0027】実施例 2

イソシアネートをトルエンジイソシアネート 14 部に変える以外は実施例 1 と同様に反応し、重量平均分子量 98000 のウレタン変性ポリエステル（2）を得た。同様にビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 363 部、イソフタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 4300、水酸基価 25、酸価 7 の変性されていないポリエステル（b）を得た。ウレタン変性ポリエステル（2）250 部と変性されていないポリエステル（b）750 部を実施例 1 と同様に溶解後、溶剤除去し、本発明のトナーバインダー（2）を得

た。T_gは56℃、T_ηは135℃、T_{G'}は152℃であった。

【0028】実施例3

ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合した後、メチルエチルケトン(MEK)中にて、1、4-ブタンジオール7部およびイソホロンジイソシアネート34部を入れて80℃で8時間反応を行い、重量平均分子量68000のウレタン変性ポリエステル(3)を得た。ウレタン変性ポリエステル(3)200部と変性されていないポリエステル(b)800部を実施例1と同様に溶解後、溶剤除去し、本発明のトナーバインダー(3)を得た。T_gは55℃、T_ηは129℃、T_{G'}は151℃であった。

【0029】比較例1

ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のT_gは57℃、T_ηは136℃、T_{G'}は133℃であった。

【0030】比較例2

ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物454部、ジエチレングリコール140部およびイソフタル酸398部を実施例1と同様に重縮合を行った。次いでジフェニルメタンジイソシアネート48.5部と実施例1と同様に反応し、重量平均分子量77000のウレタン*

*変性ポリエステル(4)を得た。ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物654部およびテレフタル酸442部を常圧下230℃で20時間重縮合し、ピーク分子量3000、水酸基価2、酸価50の変性されていないポリエステル(c)を得た。ウレタン変性ポリエステル(4)500部と変性されていないポリエステル(c)500部を実施例1と同様に溶解後、溶剤除去し、比較トナーバインダー(2)を得た。T_gは57℃、T_ηは165℃、T_{G'}は174℃であった。

【0031】評価例1〜3および比較評価例1、2
本発明のトナーバインダー(1)〜(3)、比較トナーバインダー(1)または(2)100部、グレースリントリベヘネート7部およびシアニブルーKRO(山陽色素(株)製)4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ(三井三池化工機(株)製 FM10B)を用いて予備混合した後、二軸混練機((株)池貝製 PCM-30)で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット(日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉碎した後、気流分級機(日本ニューマチック工業(株)製 MDS-1)で分級し粒径d₅₀が5〜20μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、トナー(1)〜(3)比較トナー(1)および(2)を得た。評価結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

トナーNo	耐熱保存性	GLOSS	HOT
トナー(1)	31%	135℃	165℃
トナー(2)	29%	145℃	190℃
トナー(3)	30%	140℃	190℃
比較トナー(1)	28%	150℃	160℃
比較トナー(2)	25%	230℃以上	230℃以上

【評価方法】

①耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

②光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1;キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

③ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホッ

トオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0033】実施例4

ウレタン変性ポリエステル(3)300部と変性されていないポリエステル(b)700部を実施例1と同様に溶解後、脱溶剤し、本発明のトナーバインダー(4)を得た。T_gは57℃、T_ηは144℃、T_{G'}は165℃であった。

【0034】評価例4および比較評価例3

トナーバインダー(4)および比較トナーバインダー(2)を、離型剤および着色剤を、モンタンワックスWE-40(ヘキストジャパン製)5部、カーボンブラック(三菱化学(株)製 MA100)8部に変える以外は

評価例 1 と同様にしてトナー化して、トナー (3) およ
び比較トナー (3) を得た。評価結果を表 2 に示す。 * 【 0 0 3 5 】

【表 2】

トナー No	耐熱保存性	MFT	HOT
トナー (4)	3 1 %	1 2 5 ℃	2 3 0 ℃以上
比較トナー (3)	3 0 %	1 5 5 ℃	2 3 0 ℃以上

【評価方法】

①耐熱保存性

トナーを 5 0 ℃× 8 時間保管後、4 2 メッシュのふるい
にて 2 分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性
とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さ
い。

②最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機 (SF 8 4 0 0 A ; シャープ製) を用い
て定着評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃
度の残存率が 7 0 % 以上となる定着ロール温度をもって
最低定着温度とした。

③ホットオフセット発生温度(HOT)

上記 MFT と同様に定着評価し、定着画像へのホットオ

フセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発
生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温
度とした。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】本発明のトナーバインダーは以下の効果
を奏する。

1. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオ
フセット性のいずれにも優れる。
2. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホ
ットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗
布をする必要がない。
3. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優
れる。